

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2005-281172

(43)Date of publication of application : 13.10.2005

(51)Int.Cl.

C07D213/70
// C07B 61/00

(21)Application number : 2004-096080

(71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22)Date of filing : 29.03.2004

(72)Inventor : NAKAMURA TAKEMARE

(54) METHOD OF MANUFACTURING THIOACETAL COMPOUND AND METHOD OF MANUFACTURING DENDRIMER AND DENDRON

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To manufacture an object thioacetal compound while suppressing the generation of side products and remarkably lightening the burden on its purification, and efficiently manufacture a dendron or a dendrimer which is a polymer compound by utilizing this manufacturing process.

SOLUTION: The method of manufacturing the thioacetal is characterised in that, when forming a thioacetal structure by reacting a thiol compound which has a thioacetal structure in its molecule with a carbonyl compound or its equivalent in the presence of a catalyst, it is carried out in a reaction solvent selected from the group consisting of ethers, esters, amides, sulfoxides, alcohols, and nitriles or sulfones.

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2005-281172

(P2005-281172A)

(43) 公開日 平成17年10月13日(2005.10.13)

(51) Int.Cl.⁷C07D 213/70
// C07B 61/00

F 1

C07D 213/70

C07B 61/00 300

テーマコード (参考)

4C055

4H039

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 12 頁)

(21) 出願番号	特願2004-96080 (P2004-96080)	(71) 出願人	000005201
(22) 出願日	平成16年3月29日 (2004.3.29)		富士写真フイルム株式会社
			神奈川県南足柄市中沼210番地
		(74) 代理人	100076439
			弁理士 飯田 敏三
		(72) 発明者	中村 剛希
			神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写
			真フイルム株式会社内
		Fターム(参考)	4C055 AA01 BA02 BA46 BB09 CA02
			CA51 DA01
			4H039 CA99 CG10 CL19

(54) 【発明の名称】 チオアセタール化合物の製造方法およびデンドリマー、デンドロン製造方法

(57) 【要約】

【課題】 目的のチオセタール化合物を副生物の生成を抑えて製造し、精製に対する負担を著しく軽減し、この製造工程を利用することによって高分子化合物のデンドロン又はデンドリマーを効率的に製造する。

【解決手段】 チオアセタール構造を分子内に有するチオール化合物を触媒の存在下、カルボニル化合物またはその等価体と反応させてチオアセタール構造を形成するに当たり、エーテル類、エステル類、アミド類、スルホキシド類、アルコール類、ニトリル類またはスルホン類から選ばれる反応溶媒中で行うことを特徴とするチオアセタール化合物の製造方法。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

チオアセタール構造を分子内に有するチオール化合物を触媒の存在下、カルボニル化合物またはその等価体と反応させてチオアセタール構造を形成するに当たり、エーテル類、エステル類、アミド類、スルホキシド類、アルコール類、ニトリル類およびスルホン類から選ばれる反応溶媒中で形成させることを特徴とするチオアセタール化合物の製造方法。

【請求項 2】

溶媒が環状エーテル類であることを特徴とする請求項 1 に記載のチオアセタール化合物の製造方法。

【請求項 3】

請求項 1 または 2 に記載のチオアセタール化合物の製造方法によって、チオアセタール構造を製造する工程を有することを特徴とするデンドリマーの製造方法。

【請求項 4】

請求項 1 または 2 に記載のチオアセタール化合物の製造方法によって、チオアセタール構造を製造する工程を有することを特徴とするデンドロンの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、有機合成における重要な官能基であるチオアセタールの合成方法に関する。また、この合成方法の適用分野として、ナノテクノロジー、電子材料、ドラッグデリバリーなどで広く注目を集めている化学物質デンドリマーまたはデンドロンの製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

デンドリマーは高度に構造の規制された樹状巨大分子である。ほぼ球の形をしたナノサイズの分子で、多数の機能化された末端を持っている。また、ナノメートルスケールの孤立空間を持つことから、従来の物質系にはない新規な機能や物性が期待され、ナノテクノロジー、バイオケミカルなど幅広い分野で研究されている。近年ではドラッグデリバリー、遺伝子導入、エネルギー捕捉—光活性分子、触媒、分子量・サイズの標準物質、センサー・ナノスケール科学など極めて広い分野での有用であることが示され、注目を集めている。

【0003】

一般的に、下に示した模式構造の通り、規則正しい枝分かれ構造が中心から 3 次元的に広がっているものをデンドリマー、一方向へのみ伸びている形のもの（扇状の形をしたもの）をデンドロンと呼ぶ。

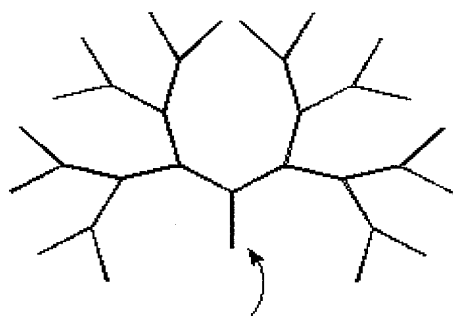
【0004】

10

20

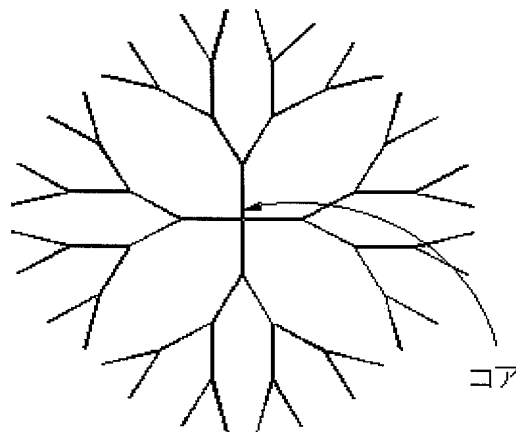
30

【化 1】



フォーカルポイント

デンドロン



コア

デンドリマー

【0005】

また、それぞれの中心のことを、デンドリマーの場合にはコア、デンドロンの場合にはフォーカルポイントと呼ぶ。デンドリマーは枝分かれと枝分かれの間がある決まった化学結合の繰り返しになっており、その繰り返しの数を世代という言葉で表現する。世代が高いほどデンドリマーは大きくなり、球状に近づくといわれている。最近、デンドリマーに関する本が相次いで出版されており（例えば、非特許文献1、2参照。）、この分野への関心の高さを示している。

【0006】

デンドリマーの合成方法については最近かなり確立されたものになりつつある。コアから外側に向かって合成を進めるダイバージェント法、末端官能基から内側に向かって合成を進めるコンバージェント法、あるいはそれら二つを組み合わせたものなど数多くの報告例がある。しかし、方法論としては確立されつつあるものの、高分子量の化合物を扱う際に特有の問題、すなわち精製が非常に困難であるという問題は未だ十分に解決されているとは言い難い。

【0007】

ダイバージェント法においてはコアを含むデンドリマー（またはデンドロン）表面に分枝構造を形成させてデンドリマー（またはデンドロン）の世代を大きくする方法をとるが、分枝構造が完全に形成されない部分が残存した場合には、この副生成物を除去することは極めて困難になる。世代が大きくなるにつれてこの困難さはますます増大することになる。

【0008】

コンバージェント法は上記ダイバージェント法の欠点である精製の困難さを回避する方法になりうると言われている。すなわちフォーカルポイントに対して一世代小さいデンドロン（以下原料デンドロンと称する）を複数（通常2～3）結合させて分枝構造を形成する方法が採用されるので、コンバージェント法において精製時に除去が必要となる分子種はフォーカルポイント部分、原料デンドロンおよび完全に分枝構造が形成されなかった未完成のデンドロン（以下、未完成デンドロンと称す）となる。従来の方では未完成のデンドロンの除去が難しいため、フォーカルポイント部分に対して原料デンドロンを過剰に使用し、未完成デンドロンの減少がはかられている。

【0009】

しかし、この方法は世代が進むにつれて、多くの工程を経た結果として貴重となる原料デンドロンを過剰量（無駄に）使用するばかりでなく、過剰の原料デンドロンを精製除去

することも世代が進むにつれて容易ではなくなる欠点があった。

【0010】

一方、チオアセタール構造は一般に強酸性、強塩基性に対して極めて安定であり、カルボニル基への変換やアシルアニオン等価体としての利用が可能であり、さらにメチレンへの還元も可能であることから、さまざまな化合物の合成に利用されており、有機合成において極めて重要な位置を占めている。

【0011】

このように、チオアセタールの有用性は古くから広く認められているが、その合成法に関しては迅速かつ高効率で汎用性が高い反応という観点では改良を必要とする点も多く、近年も多くの合成法に関する報告がなされている（例えば、非特許文献3～5参照。）。 10

【非特許文献1】「Topics in Current Chemistry」228巻、Dendrimer V、C.A.Schalley、F.Vogtle編、2003年、Springer刊

【非特許文献2】「デンドリマーの科学と機能」、岡田鉦彦編、株式会社アイピーシー刊

【非特許文献3】シンレット (Synlett), 2002年, 第5号, 727-730頁

【非特許文献4】シンセティック・コミュニケーションズ (Synthetic Communications), 32巻, 第5号, 715-719頁

【非特許文献5】テトラヘドロン・レターズ (Tetrahedron Letters), 43巻, 1347-1350頁

【発明の開示】

20

【発明が解決しようとする課題】

【0012】

本発明の目的は、目的のチオアセタール化合物を副生物の生成を抑えて効率よく製造することにある。

本発明の目的は、より精製が容易かつ効率よくデンドロンまたはデンドリマーを製造できる方法を提供することにある。

【0013】

本発明者はチオールと過剰量のカルボニル化合物（またはその等価体）を用いたチオアセタール形成反応において、中間体がほとんど観察されず、反応終了時には目的物（チオアセタール）と原料のカルボニル化合物のみとなることに着目し、この反応を用いてデンドロンやデンドリマーを合成することにより、目的物の単離、精製が大幅に簡略化できることを見い出した。 30

【0014】

そこで、本発明者は、チオアセタール形成反応を繰り返し用いることによって、デンドロンおよびデンドリマーの合成についてさらに検討を重ねた。この結果、強酸性、強塩基性に対して安定なチオアセタール構造ではあるが、チオアセタールを分子内に有するチオールを用いてチオアセタール化反応を行うと、塩化メチレンやクロロホルム、トルエンなどの非極性溶媒中（チオアセタール化反応において最も一般的な溶媒である）、酸触媒存在下、チオアセタール化反応を行うと、チオアセタール構造を形成するチオキシ基がスクランブルを起こすために、反応生成物が非常に複雑な混合物を与えることが明らかとなった。これはシンレット (Synlett), 2002年, 第6号, 984-986頁に記載の機構に類似の機構によるものと推定している。チオアセタール構造を持たないチオールとカルボニル化合物の反応によってチオアセタールを形成する場合には、仮にスクランブルが起こっても結果として同一の生成物を与える。従って、上記のスクランブル現象はチオアセタール構造を有するチオールを用いた場合に特有の問題であるが、これまでその解決方法は知られていない。これを解決する新たな方法を見出すことは重要な課題であった。 40

【課題を解決するための手段】

【0015】

本発明者は鋭意検討の結果、反応溶媒の種類が反応に大きく影響することを見い出し、 50

この知見に基づき本発明をなすに至った。すなわち本発明の課題は次の手段によって解決される。

〔１〕チオアセタール構造を分子内に有するチオール化合物を触媒の存在下、カルボニル化合物またはその等価体と反応させてチオアセタール構造を形成するに当たり、エーテル類、エステル類、アミド類、スルホキシド類、アルコール類、ニトリル類およびスルホン類から選ばれる反応溶媒中で形成させることを特徴とするチオアセタール化合物の製造方法。

〔２〕溶媒が環状エーテル類であることを特徴とする請求項１に記載のチオアセタール化合物の製造方法。

〔３〕前記〔１〕または〔２〕に記載のチオアセタール化合物の製造方法によって、チオアセタール構造を製造する工程を有することを特徴とするデンドリマーの製造方法。

〔４〕前記〔１〕または〔２〕に記載のチオアセタール化合物の製造合成方法によって、チオアセタール構造を製造する工程を有することを特徴とするデンドロンの製造方法。

【発明の効果】

【００１６】

本発明によれば、目的のチオセタール化合物を副生物の生成を抑えて製造できるので、精製に対する負担が大きく軽減される。

【００１７】

したがって、この製造工程を利用すれば高分子化合物のデンドロン又はデンドリマーを効率的に製造することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【００１８】

以下、本発明の内容について詳しく述べる。

【００１９】

チオアセタール構造を分子内に有するチオール化合物は少なくとも１つのチオール基と少なくとも１つのチオアセタール構造を有する。チオアセタール構造は $R^1 - C(SR^2)_2 - R^3$ で表され、 R^1 および R^3 はそれぞれ水素原子、アルキル基、アリール基、アルケニル基、アルキニル基またはヘテロ環基から選ばれる基であることが好ましいが、 R^1 と R^3 が同時に水素原子であることはない。 R^2 はアルキル基、アリール基、アルケニル基、アルキニル基またはヘテロ環基から選ばれる基が好ましい。チオール基は R^1 または R^3 に結合しており、アルカンチオール、アリールチオールまたはヘテロ環チオールとして存在することが好ましい。

本発明におけるチオアセタール構造を分子内に有するチオール化合物はチオアセタール化反応に関与しない種々の置換基や官能基を有していてもよく、この例としてはアルコール性水酸基、フェノール性水酸基、ハロゲン原子（フッ素、塩素、臭素、ヨウ素）、ニトロ基、スルホ基、カルボキシ基、アミノ基、アミド結合、スルホンアミド結合、エーテル結合、エステル結合、ウレタン結合、チオエーテル結合、尿素結合などが挙げられる。

本発明のチオアセタール化反応において、チオアセタール構造を分子内に有するチオール化合物とカルボニル化合物（又はその等価体）の反応モル比は通常２：１が好ましいが、目的物の単離の容易さなどを考慮して１０：１ないし０．５：１の範囲で行うことが好ましく、４：１～１：１の範囲で行うことがより好ましい。

【００２０】

カルボニル化合物は $R^4 - CO - R^5$ で表され、 R^4 および R^5 はそれぞれ水素原子、アルキル基、アリール基、アルケニル基、アルキニル基またはヘテロ環基から選ばれる基が好ましいが、 R^4 と R^5 が同時に水素原子であることはない。カルボニル化合物の等価体としては $R^4 - CX_2 - R^5$ で表され、 R^4 および R^5 はそれぞれ前述のものと同義であり、 X としてはアルコキシ基、アリールオキシ基、ヘテロアリールオキシ基またはハロゲン原子から選ばれるものが好ましく、 X_2 としてイミノ基、ヒドロキシイミノ基、アルコキシイミノ基、スルホニルイミノ基、アシルイミノ基またはアミノイミノ基であってもよい。

10

20

30

40

50

【0021】

本発明で用いる溶媒はエーテル類の例として、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、*t*-ブチルメチルエーテル、テトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン、ジオキサン、ジオキソラン、アニソールなどが好ましい。エステル類としては酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸2-メトキシエチル、フタル酸ジエチル、こはく酸ジエチルなどが好ましい。アミド類としてはジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミドなどが好ましい。スルホキシド類としてはジメチルスルホキシドなどが好ましい。アルコール類としてはメタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、*t*-ブチルアルコール、*n*-ブチルアルコールなどが好ましい。ニトリル類としてはアセトニトリル、プロピオニトリル、イソブチロニトリルなどが好ましい。スルホン類としてはジメチルスルホンなどが好ましく、これら本発明の溶媒同士の混合溶媒や本発明の溶媒に他の溶媒を混合して用いることもできる。

10

【0022】

この中で大きな反応速度とスクランブル現象の抑制の両立の観点から、エーテル類、エステル類、アミド類、ニトリル類が好ましく、エーテル類が最も好ましい。さらに分子量の大きなデンドリマーやデンドロンの溶解性の観点からは環状エーテル類が好ましく、テトラヒドロフランが最も好ましい。

【0023】

本発明において用いる前記の溶媒量は、総反応試剤の5重量%以上を溶解しうる量以上であり、前記のチオセタール構造を有するチオール化合物に対し、容量%で、好ましくは、50%以上、より好ましくは100~10000%であり、最も好ましくは300~5000%である。

20

【0024】

本発明で用いる触媒としては、酸触媒が好ましく、この中ではプロトン酸（例として硫酸、メタンスルホン酸、*p*-トルエンスルホン酸、トリフルオロ酢酸、トリフルオロメタンスルホン酸、シュウ酸、塩酸、臭化水素酸など）、ルイス酸（例として臭化マグネシウム、塩化テルル、塩化タングステン、塩化ジルコニウム、ヨウ素、*N*-ブロモスクシンイミド、塩化インジウム、トリフルオロメタンスルホン酸インジウム、トリフルオロメタンスルホン酸スカンジウム、三フッ化ホウ素エーテラートなど）が好ましい。

【0025】

反応温度は用いる溶媒と触媒により適宜設定できるが、高温ほど副反応であるスクランブル反応が起こりやすくなるため、現実的な反応速度を維持した上で、可能な限り低温で行うことが望ましい。実際には-80℃から150℃程度の範囲が好ましく、-80℃から100℃の範囲がより好ましく、通常、-40℃から70℃の範囲で反応を行うことが好ましい。

30

【実施例】

【0026】

本発明を実施例に基づきさらに詳細に説明する。以下に本発明のチオアセタール化合物の製造方法を用いたデンドロンおよびデンドリマーの製造について具体的な例を挙げるが、本発明の範囲はこれら具体例に限定されるものではない。

40

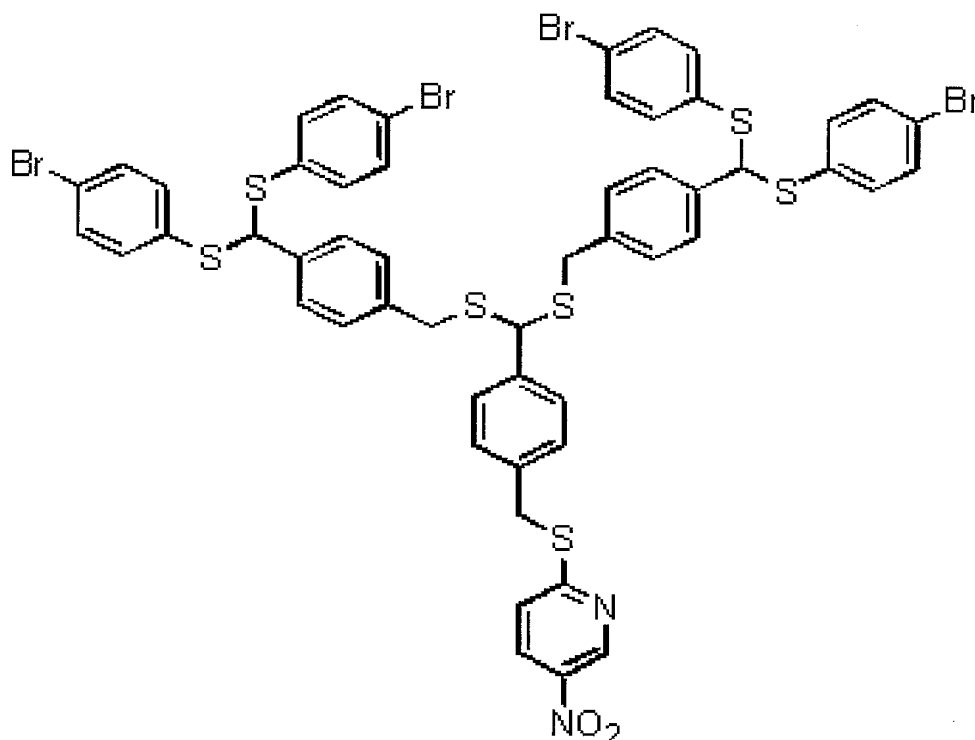
【0027】

(実施例1)

合成例1 化合物(1)の合成

【0028】

【化 2】
化合物 (1)



【 0 0 2 9 】

合成例 [1-1] 2-(4-ホルミルフェニル)-1,3-ジオキソランの合成

134 g のテレフタルアルデヒド、62 g のエチレングリコールに 400 mL のトルエンを加え、2 g のパラトルエンスルホン酸を添加してアゼオトロピック条件下で脱水反応を行った。反応で水の反応が止まった時点からさらに 2 時間加熱環流を行い、冷却した。反応液を重曹水に注ぎ、有機相を濃縮後、シリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製した。収量 122 g、収率 68.5 %

合成例 [1-2] 2-(4-ヒドロキシメチルフェニル)-1,3-ジオキソランの合成

100 g の 2-(4-ホルミルフェニル)-1,3-ジオキソランに水 300 mL、氷 500 g を加えて攪拌した。これに水素化ホウ素ナトリウムを少しずつ加えた。TLC で原料の消失を確認したのち、酢酸エチルで 2 回抽出し、無水硫酸マグネシウムで乾燥し、溶媒を留去した。残さをシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し、目的物を得た。収量 95 g、収率 93.8 %

合成例 [1-3] 4-クロロメチルベンズアルデヒドの合成

80 g の 2-(4-ヒドロキシメチルフェニル)-1,3-ジオキソランに濃塩酸 300 mL を加え、24 時間加熱環流を行った。冷却後、析出した結晶を濾取し、水洗を行ったのち、室温で乾燥し、メタノール-水から再結晶を行った。収量 47 g、収率 68.4 %

合成例 [1-4] 4-((5-ニトロピリジン-2-イル)チオメチル)ベンズアルデヒドの合成

40 g の 2-メルカプト-5-ニトロピリジンに 200 mL のアセトンを加え水冷下で攪拌した。この反応液に 43.6 g の 4-クロロメチルベンズアルデヒドと 45 g の炭酸カリウムを加え、反応を行った。反応終了後、水 1 L を加え、析出した結晶を濾取し、水洗後、メタノールで洗浄し、乾燥を行った。収量 65.5 g、収率 93.3 %

合成例 [1-5] 2-((4-ビス(4-ブロモフェニルチオ)メチル)フェニルメチル)

10

20

30

40

50

チオ) - 5 - ニトロピリジンの合成

61. 1 g の 4 - ((5 - ニトロピリジン - 2 - イル) チオメチル) ベンズアルデヒドをジクロロメタンに溶解し、100 g の 4 - ブロモベンゼンチオールを加え、6 g のパラトルエンスルホン酸を添加した。室温で4日間反応したのち、反応混合物に水を加え、抽出を行い、有機相を濃縮したのち、酢酸エチルとヘキサンを加えて結晶を得た。収量 129.0 g、収率 77.0 %

合成例 [1 - 6] 4 - (ビス (4 - ブロモフェニルチオ)) メチルフェニルメタンチオールの合成

窒素雰囲気下、70 g の 2 - ((4 - ビス (4 - ブロモフェニルチオ) メチル) フェニルメチルチオ) - 5 - ニトロピリジンをジメチルホルムアミドに溶解し、25 mL の抱水ヒドラジンを加えて 70 °C で反応した。反応終了後、冷却し、30 mL の酢酸を加えたのち、水、酢酸エチルを加えて抽出を行った。有機相を水洗後、無水硫酸マグネシウムで乾燥し、有機相を濃縮し、残留物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し、目的物を得た。収量 39.2 g、収率 69.3 %

合成例 [1 - 7] 化合物 (1) の合成

120 mg の 4 - (ビス (4 - ブロモフェニルチオ)) メチルフェニルメタンチオールを 3 mL の表 1 に示した溶媒に混合し、合成例 [1 - 4] で合成したアルデヒド 38.5 mg (1.2 当量) を加えて -10 °C で攪拌した。これに表 1 に示した触媒 (触媒量) を加えた。高速液体クロマトグラフィーで反応の進行を追跡し、原料チオールの消失時の目的物の生成率を測定した。結果を表 1 に示した。

¹H NMR データ (CDCl₃) : δ H 9.27 (1H, d)、8.23 (1H, dd)、7.03 - 7.41 (29H, m)、5.34 (2H, s)、4.50 (2H, s)、4.32 (1H, s)、3.72 (2H, d)、3.48 (2H, d)

【0030】

(表 1)

実験番号	溶媒	触媒	目的物生成率 (%)
1 (比較)	塩化メチレン	メタンスルホン酸	35.0
2 (比較)	塩化メチレン	In (OTf) ₃	45.1
3 (本発明)	THF	メタンスルホン酸	80.8
4 (本発明)	THF	In (OTf) ₃	80.0
5 (本発明)	酢酸エチル	メタンスルホン酸	63.2

(注) In (OTf)₃ : トリフルオロメタンスルホン酸インジウム (III)

THF : テトラヒドロフラン

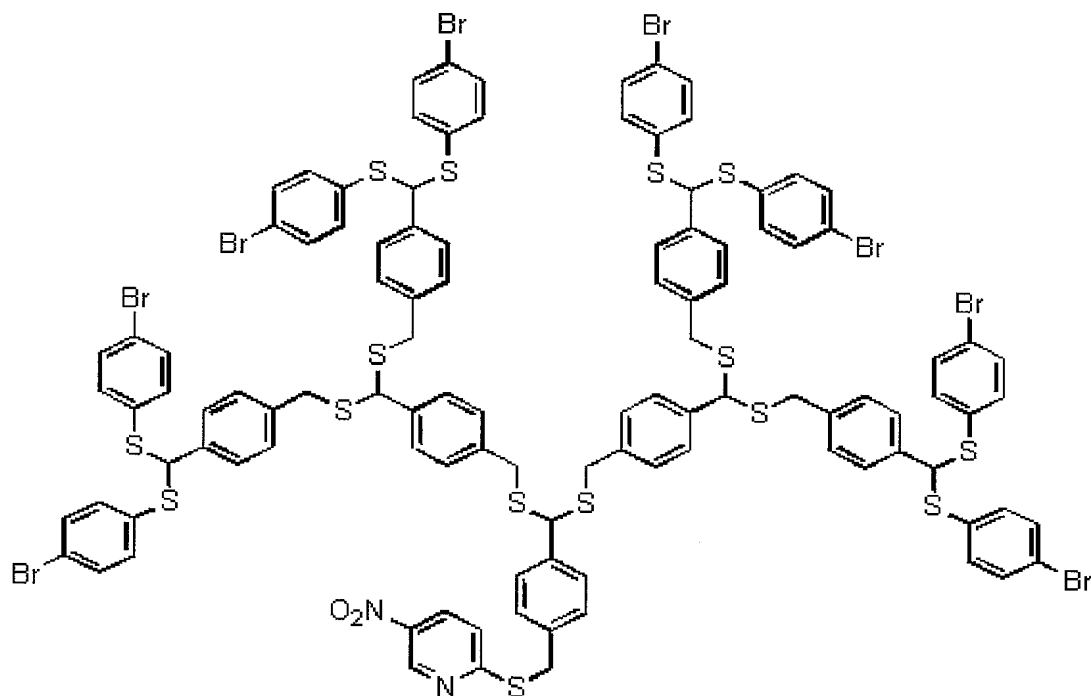
【0031】

(実施例 2)

合成例 2 化合物 (2) の合成

【0032】

【化 3】
化合物 (2)



【 0 0 3 3 】

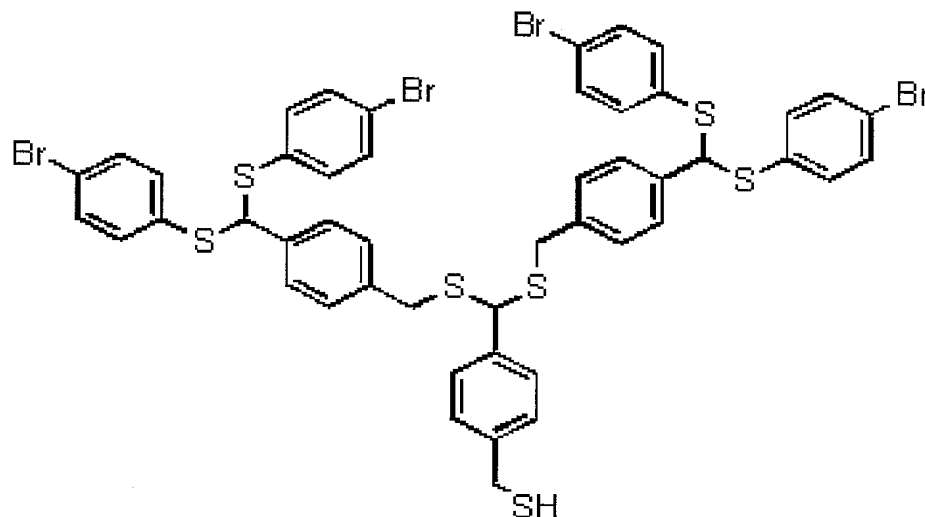
合成例〔2-1〕 化合物 (1 T) の合成

化合物 (1) 10 g をジメチルホルムアミド 50 mL に溶解し、8 g の抱水ヒドラジンを加え、窒素雰囲気下で 100 °C に加熱した。TLC で反応終了を確認し、反応を停止した。水および酢酸エチルを加えて抽出を行ったのち、有機相を濃縮し、シリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製を行い、チオール (化合物 (1 T)) を得た。収量 5.5 g、収率 60.8 %

n m r データ (C D C 13) : δ H 7.0–7.4 (28 H, m)、5.38 (2 H, s)、4.35 (1 H, s)、3.68–3.8 (4 H, m)、3.50 (2 H, d)、1.76 (1 H, t)

【 0 0 3 4 】

【化 4】
化合物 (1 T)



10

【0035】

20

合成例 [2-2] 化合物 (2) の合成

合成例 [2-1] で得た化合物例 (1 T) 4.5 g (3.88 mmol) をテトラヒドロフランに溶解し、合成例 [1-4] で合成したアルデヒド 0.64 g (2.04 mmol : 1.2 当量) を加えて -10℃ で攪拌した。これに触媒量のメタンスルホン酸を加えた。液体クロマトグラフィーで反応の進行を確認し、反応を停止した。水を加えて抽出を行ったのち、有機相をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製を行い、目的物を得た。収量 3.3 g、収率 66.1%

nmr データ (CDCl₃) : δ H 9.24 (1H, d)、8.20 (1H, dd)、7.0-7.4 (61H, m)、5.35 (4H, s)、4.58 (1H, s)、4.47 (2H, s)、4.35 (2H, s)、3.68-3.80 (6H, m)、3.58 (2H, d)、3.49 (4H, d) 30

上記合成をテトラヒドロフランの代わりに塩化メチレンまたはクロロホルムを用いて行ったところ、反応は複雑で副生物が種々混成し目的物を単離することが困難であった。このことから本発明の効果は明らかであり、さらに本発明の反応がデンドリマーやデンドロンの合成に極めて有用であることが分かる。

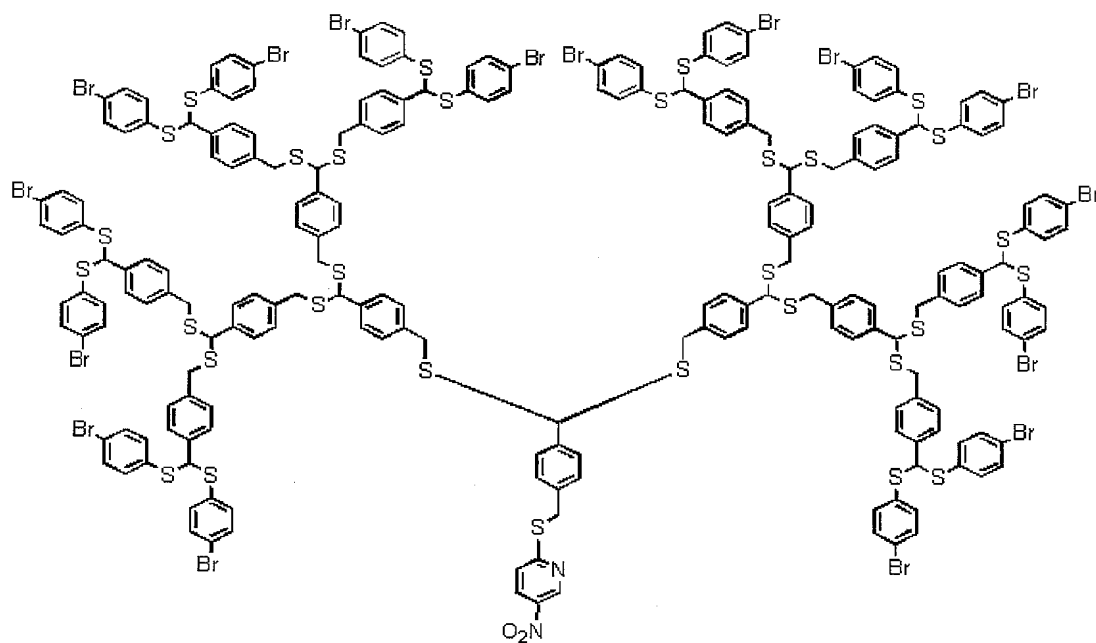
【0036】

(実施例 3)

合成例 3 化合物 (3) の合成

【0037】

【化 5】
化合物 (3)



【0038】

合成例 3 化合物 (3) の合成

合成例 [3-1] 化合物 (2 T) の合成

実施例 2 で得た化合物 (2) 1 g をジメチルホルムアミド 5 mL に溶解し、1 g の抱水ヒドラジンを加え、窒素雰囲気下で 100 °C に加熱した。TLC で反応終了を確認し、反応を停止した。水およびクロロホルムを加えて抽出を行ったのち、有機相を濃縮し、シリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製を行い、目的物を得た。収量 0.45 g、収率 47.2 %

nmr データ (CDCl₃) : δ H 7.05-7.38 (60 H, m)、5.33 (4 H, s)、4.57 (1 H, s)、4.35 (2 H, s)、3.65-3.8 (8 H, m)、3.60 (2 H, d)、3.48 (4 H, d)、1.77 (1 H, t)

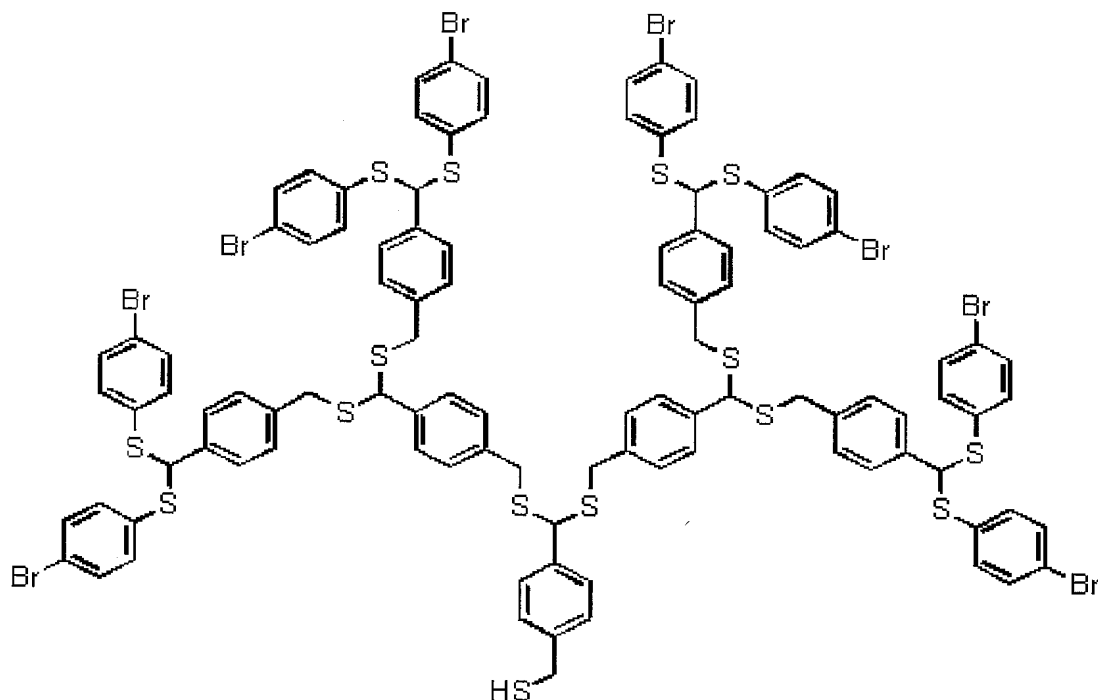
【0039】

10

20

30

【化 6】
化合物 (2 T)



【0040】

合成例[3-2] 化合物(3)の合成

合成例[3-1]で得た化合物(2T) 1.0 g (0.408 mmol) をテトラヒドロフラン 30 mL に溶解し、合成例[1-4]で合成したアルデヒド 0.084 g (0.306 mmol : 1.5 当量) を加えて溶解したのち、-5℃で攪拌した。これに 2 mL のメタンスルホン酸塩を加えて反応を開始した。TLCで反応の進行を確認し、反応を停止した。水を加えて抽出を行ったのち、有機相をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製を行い、目的物を得た。収量 0.46 g、収率 43.7%

¹H NMR データ (CDCl₃) : δ H 9.22 (1H, d)、8.15 (1H, dd)、7.0-7.4 (12.5H, m)、5.36 (8H, s)、4.60 (2H, s)、4.56 (1H, s)、4.45 (2H, s)、4.35 (4H, s)、3.65-3.80 (14H, m)、3.58 (4H, d)、3.55 (2H, d)、3.46 (8H, d)

以上の合成例で示したように、本発明の反応はデンドリマーやデンドロンの合成に極めて有用であることが分かる。